

Cr、V、RE 添加剂对特粗晶与超粗晶硬质合金 微观组织与性能的影响

张立¹, 程鑫¹, 陈述², 马璠¹, 吴厚平¹, 熊湘君¹

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 长沙 410012)

摘要: 利用特粗晶与超粗晶硬质合金粗大粘结相平均自由程以及粗大 WC 原料粉末的特性, 研究单一 Cr、V 以及 Cr-RE 与 V-RE 添加剂对特粗晶与超粗晶 WC-Co 合金微观组织结构、物理力学性能以及合金中 Co 粘结相纳米压痕力学性能的影响。结果表明, 在此合金体系, Cr 的加入可使合金保持微观组织结构均匀、WC 晶粒粗大以及高韧性的特性, 而且可使 Co 粘结相纳米压痕硬度 HV_{2mN} 提升了 20.5%; V 的加入使合金中 WC 晶粒大小出现明显两极分化, 并显著降低合金韧性; 微量混合稀土(RE)对 V 和 Cr 在合金中的作用行为影响不显著; 合金矫顽磁力、硬度以及 Co 粘结相弹性模量对合金成分变化不敏感。

关键词: 特粗晶硬质合金; 添加剂; 钴粘结相; 纳米压痕; 微观组织

中图分类号: TF125.3; TG135+.5; TG113.25; TG113.12

文献标志码: A

Effects of Cr, V and RE additives on microstructures and properties of super extra coarse and extra coarse cemented carbides

ZHANG Li¹, CHENG Xin¹, CHEN Shu², MA Yun¹, WU Hou-ping¹, XIONG Xiang-jun¹

(1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Changsha Mining and Metallurgy Research Institute Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract: Taking the advantage of the large mean free path of the binder phase and the coarse WC raw material, the behaviors of Cr, V, Cr-RE and V-RE additives in super extra coarse and extra coarse WC-Co alloys were investigated. It included the microstructure, physical and mechanical properties of the alloys and the nano indentation mechanical properties of the cobalt binder phase. The results show that in these alloy systems, the alloys with Cr additive are characterized with homogeneous microstructure, super extra coarse WC grain size and high toughness. With the independent addition of Cr, the nano indentation hardness HV_{2mN} of the cobalt binder phase of the alloy can be increased by 20.5%. The addition of V can result in the polarization of the WC grain sizes and the substantial decrease in toughness. The effect of RE (mischmetal) in small amount on the behavior of Cr, V in the alloys is insignificant. The magnetic coercivity and hardness of the alloys as well as the elastic modulus of the cobalt binders are insensitive to the composition of the alloys.

Key words: super extra coarse cemented carbide; additive; cobalt binder phase; nano indentation; microstructure

在 Co 含量相同的条件下, 与传统的中、粗晶硬质合金相比, 超粗晶(晶粒度 5.0~7.9 μm)、特粗晶(晶粒度 8.0~14 μm)硬质合金具有极高的热导率, 较好的

抗热疲劳与抗热冲击性能, 主要用于极端工况条件下软岩的连续开采(如采煤、地铁与隧道建设)与现代化公路、桥梁的连续作业(如路面刨铣), 以及冲压模、冷

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51074189); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20100162110001); 国家科技重大专项(2011BAE09B02, 2012ZX04003021)

收稿日期: 2011-08-28; **修订日期:** 2012-02-19

通信作者: 张立, 博士, 教授; 电话: 0731-88876424; E-mail: zhangli@csu.edu.cn

镍模、轧辊等^[1-2]。关于超粗晶与特粗晶硬质合金的研究,目前国内尚处于起步阶段。Cr具有改善硬质合金耐腐蚀与抗高温氧化功能,在一定条件下Ln(稀土)可赋予硬质合金自润滑与抗高温氧化功能^[3-4]。添加剂对超粗晶与特粗晶硬质合金微观组织结构与性能影响的研究是超粗晶与特粗晶硬质合金质量改进和新产品开发的基础,目前国内外尚未见这方面的研究报道。

Cr、V是制备超细晶硬质合金最常用的晶粒生长抑制剂,在一定条件下Ln也具有一定的晶粒生长抑制功能^[5]。对超细晶硬质合金体系,Cr、V、Ln等添加剂对钴基固溶体粘结相(Co粘结相)特性影响的研究是其在合金中微观作用机理研究与合金性能改善的基础。然而,由于超细晶硬质合金晶粒度 $\leq 0.5\ \mu\text{m}$,合金中Co粘结相平均自由程(粘结相平均厚度) $< 0.5\ \mu\text{m}$,即使采用纳米压痕技术也无法研究合金中Co粘结相的力学性能。超粗晶与特粗晶硬质合金具有大的Co粘结相平均自由程(Co层厚度),有利于开展添加剂对Co粘结相特性的影响及其在合金中微观作用机理的研究,借助于超粗晶合金体系可解决超细晶合金体系中亟待解决的Cr、V、Ln晶粒生长抑制剂对合金粘结相力学性能影响的难题。

此外,因Cr、V、Ln等添加剂均具有抑制超细晶硬质合金中WC晶粒生长的功能,Cr、V、Ln在超细晶与超/特粗晶硬质合金这两个极端体系中对合金中WC晶粒生长的作用行为是否存在差异也令人关注。

1 实验

1.1 原料与合金制备工艺

采用费氏粒度为 $32.1\ \mu\text{m}$ 、总碳含量(质量分数)为6.14%的WC粉,费氏粒度为 $1.02\ \mu\text{m}$ 、总碳含量为13.26%的 Cr_3C_2 粉,费氏粒度为 $1.05\ \mu\text{m}$ 、总碳含量为18.19%的VC粉,RE-65%Co(RE:特指含La、Ce、Pr、Nd的混合稀土)预合金粉以及钴盐为原料。其中RE-65%Co预合金粉用作稀土添加剂,钴盐用作WC-Co包覆粉制备原料。合金成分见表1。合金的烧结在压力烧结炉内进行,烧结温度为 $1\ 430\ ^\circ\text{C}$,保温时间为90 min;在烧结保温的最后60 min,炉内Ar气压力为5.6 MPa。

1.2 硬度、矫顽磁力与Palmqvist断裂韧性测试

采用HR-1500A洛氏硬度计测量合金的洛氏硬度(HRA),HRA的测量误差可控制在 $\pm 0.1\text{HRA}$ 的水平。采用YSK-I矫顽磁力计测量合金的矫顽磁力(H_c), H_c

表1 合金成分

Table 1 Composition of alloys (mass fraction, %)

Alloy No.	Composition
1	WC-8.4Co
2	WC-8.4Co-0.4Cr ₃ C ₂
3	WC-8.4Co-0.4Cr ₃ C ₂ -0.05RE
4	WC-8.4Co-0.4VC
5	WC-8.4Co-0.4VC-0.05RE

的测量误差可控制在 $\pm 0.1\ \text{kA/m}$ 的水平。在硬质合金领域,Palmqvist断裂韧性是最常用的一种合金韧性的表征指标,其测试方法已形成国际标准^[6]。

Palmqvist断裂韧性按式(1)计算^[6]:

$$K_{\text{IC}} = AH^{0.5}(F/\Sigma L)^{0.5} \quad (1)$$

式中: H 为维氏硬度,MPa; F 为施加载荷,N; ΣL 为维氏硬度压痕对角裂纹总长度,mm; A 为常数,0.002 8; K_{IC} 为断裂韧性, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。维氏硬度的测量误差可控制在 $\pm 196\ \text{MPa}$ ^[7],Palmqvist断裂韧性的测量误差可控制在 $\pm 1.5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ^[8]。

在一定范围内,维氏硬度压痕以及压痕对角裂纹长度均与施加载荷呈正相关关系。对高韧性硬质合金,当施加载荷较小时,维氏硬度压痕对角处不会产生明显的裂纹。为此,ROEBUCK等^[9]通过施加980 N载荷使维氏硬度压痕对角处产生易于观察到的裂纹,解决了韧性高达 $39.9\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 硬质合金的测试问题。目前国内尚未引进载荷高达980 N的维氏硬度测量设备。本研究采用Future-Tech FV700维氏硬度计,选用490 N最大载荷档测量合金的维氏硬度与Palmqvist断裂韧性。

1.3 Co粘结相纳米压痕分析

采用CSM instruments UNHT超纳米压痕仪测量合金抛光截面Co粘结相的维氏硬度 $\text{HV}_{2\text{mN}}$ 与弹性模量(E),测试载荷为2 mN,选择Co粘结相中部位置为测量点。由于测试过程中容易出现目标测量点漂移现象,必须扣除靠近WC/Co相界测量点的异常数据,并保证有效测量数据为10个。

1.4 微观组织结构分析

采用Leica MeF3A金相显微镜与JEOL JSM 5600LV扫描电镜(SEM)观察合金抛光截面的微观组织结构。对每种合金,在扫描电镜下各拍摄2张放大1 000倍SEM像,用于测量1 000倍下合金晶粒度。作为对比研究,在扫描电镜下各拍摄1张放大500倍

SEM 像, 用于测量 500 倍下合金晶粒度。采用 Image J 图像处理软件和线截距法测量合金晶粒度, 采用采点计数法计算 SEM 像视图内 WC 晶粒个数。

2 结果与分析

2.1 合金微观组织结构

采用光学显微镜放大 100 倍检查未经腐蚀的合金抛光截面, 结果表明, 5 种合金的孔隙度均达到 $\leq A02B00C00$ 的水平。1 000 倍下合金抛光截面微观组织结构的 SEM 像见图 1。合金晶粒度(d_{WC})与图 1 视图内 WC 晶粒个数(n_{WC})分析结果见表 2。由表 2 可知, 受放大倍数对 WC 晶界分辨率等因素的影响, 与 1 000 倍下测得的合金晶粒度相比, 500 倍下测得的合金晶粒度明显偏高。因此, 评价合金晶粒度应该选择合适的放大倍数、并在同样的放大倍数下进行。由图 1 可知, 合金 1~3 均具有微观组织结构均匀的特点; VC 的加入使合金中部分 WC 晶粒生长得到明显抑制, 从而导致 WC 晶粒尺寸出现明显的两极分化与合金微观

组织结构呈现明显的不均匀性; 与 VC 明显不同, Cr_3C_2 的加入不会导致合金微观组织结构的不均匀性。由表 2 中 1 000 倍下的测量结果可知, 5 组合金的晶粒度在 $7.4\sim 10.2\ \mu m$ 之间, 合金 1~3 的晶粒度 $\geq 8.0\ \mu m$, 属于特粗晶合金的范畴; 与合金 1 相比, 合金 2 和 3 的晶粒度分别降低了 19.6%和 12.7%, 视图内 WC 晶粒的数量分别增加了 35.7%和 25.0%; 合金 4 和 5 的晶粒度分别降低 26.5%和 27.5%, 视图内 WC 晶粒的数量分别增加 77.1%和 85.0%; 合金 3 较合金 2 的晶粒度增加了 $0.7\ \mu m$; 合金 4 和 5 的晶粒度相差 $0.1\ \mu m$, 在测量误差之内。由此可以推断, Cr_3C_2 对 WC 晶粒生长的抑制效果明显弱于 VC, 这一特性与在超细晶硬质合金体系中的研究结果^[10-11]一致; 添加微量稀土不会抑制超粗晶和特粗晶硬质合金的晶粒生长, 联合添加 RE 和 Cr_3C_2 可削减 Cr_3C_2 对超粗晶和特粗晶硬质合金晶粒生长的抑制作用。

2.2 合金物理力学性能

合金物理力学性能见表 3。由于超粗晶与特粗晶硬质合金具有高韧性特征^[2, 12], 即使施加载荷高达 490

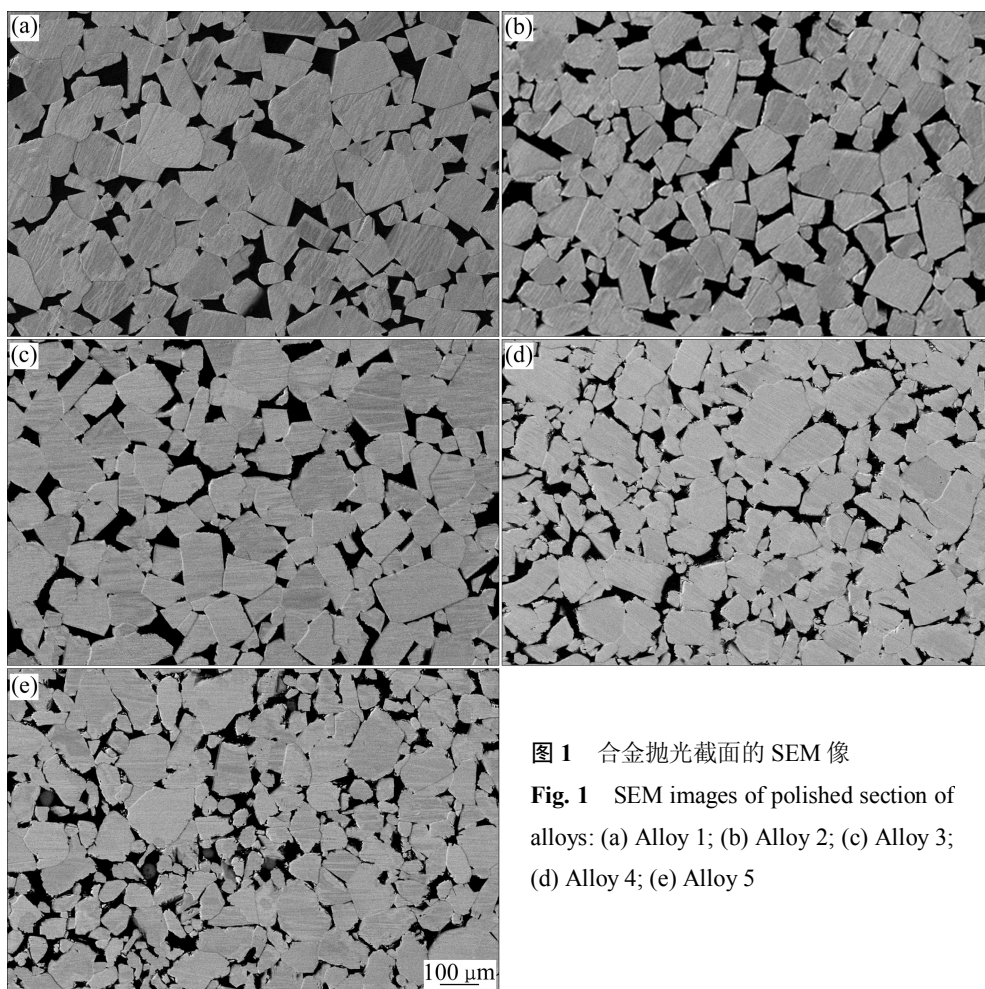


图 1 合金抛光截面的 SEM 像

Fig. 1 SEM images of polished section of alloys: (a) Alloy 1; (b) Alloy 2; (c) Alloy 3; (d) Alloy 4; (e) Alloy 5

表 2 合金晶粒度以及图 1 视图内 WC 晶粒个数

Table 2 WC grain sizes (d_{WC}) of alloys and numbers of WC grain (n_{WC}) shown in Fig. 1

Alloy No.	$d_{WC}/\mu\text{m}$ (1 000 $\times$)	$d_{WC}/\mu\text{m}$ (500 $\times$)	n_{WC} (1 000 $\times$)
1	10.2	12.2	140
2	8.2	10.5	190
3	8.9	11.5	175
4	7.5	9.9	248
5	7.4	9.6	259

表 3 合金物理力学性能

Table 3 Physical and mechanical properties of alloys

Alloy No.	$H_c/(\text{kA}\cdot\text{m}^{-1})$	HRA	HV_{50}/MPa	$K_{IC}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
1	2.9	85.6	9 304	—
2	3.0	85.6	9 339	—
3	3.0	85.6	9 055	—
4	3.1	85.8	9 379	17.29
5	3.1	85.6	9 271	18.36

N, 合金 1~3 维氏硬度压痕对角处依然没有产生明显的裂纹, 不能计算 Palmqvist 断裂韧性。图 2 所示为 490 N 载荷下合金 2 样品的维氏硬度压痕。根据高载荷下维氏硬度压痕对角处无裂纹形成的特性可知, 添加占 Co 质量分数 4.8% 的 Cr_3C_2 , 不会导致合金韧性的明显降低。由表 3 可知, 添加占 Co 质量分数 4.8% 的 VC, 合金韧性明显降低。这一现象与 VC 导致合金中部分 WC 晶粒出现明显细化现象密切相关。VC 导致硬质合金韧性降低这一现象在超细晶硬质合金研究体系已得到证实^[7, 13]。在硬度仅相差 1.15% 的条件下, 合金 5 较合金 4 的韧性增加了 6.2%。因稀土与 S、Ca 等杂质元素具有很强的结合能力^[14], 可以推断, 稀土具有净化 WC/Co 界面的功能。因此, 添加适量的稀土具有改善合金韧性的潜能。传统 WC-Co 硬质合金的 Palmqvist 断裂韧性通常在 7~25 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间^[9], Co 质量分数为 8%~9% 的传统 WC-Co 硬质合金的 Palmqvist 断裂韧性通常在 10~17 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 之间^[15]。根据合金 Palmqvist 断裂韧性值($>17 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)可以判断, 合金 4 和 5 依然属于高韧性合金。由表 3 可知, 5 种合金的矫顽磁力、硬度(HRA 与 HV)之间的差异均在分析检测误差之内。矫顽磁力取决于反磁化过程中磁畴壁不可逆位移和磁矩不可逆转动阻力的大小, 而磁畴壁不可逆位移和磁矩不可逆转动受控于合金中的界面。因此, WC/Co 界面数量越多、界面接触面积越

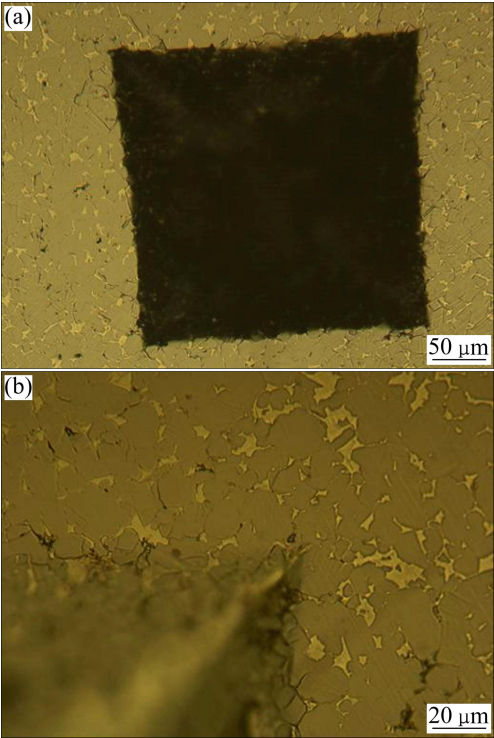


图 2 合金 2 的抛光截面 HV₅₀ 压痕
Fig. 2 Vickers indentation (HV_{50}) images of alloy 2: (a) Full view; (b) Local view

大, 则磁畴壁位移和磁矩转动阻力就越大, 所需要的反向磁场强度越大, 即合金矫顽磁力越大; 其中 WC/Co 界面接触面积与 WC 晶粒度成反比^[8, 16]。通常, 矫顽磁力与合金硬度呈正相关关系^[8, 16-17]。在 Co 含量相同的条件下, WC/Co 相界面数量随合金晶粒度增加而减小。因相界面数量的急剧减少, 对特粗晶与超粗晶合金, 会出现矫顽磁力与硬度对合金成分与合金晶粒度变化不敏感的现象。

2.3 Co 粘结相纳米压痕力学性能

从 5 种合金 Co 粘结相纳米压痕加载卸载曲线中各选出 1 组典型曲线进行叠加, 叠加图见图 3。由图 3 可知, 在 2 mN 加载压力下, 压头在 Co 粘结相中的压入深度在 95~110 nm 之间。图 4 所示为典型的 Co 粘结相纳米压痕, 图中箭头所指出处为压头的压入点。Co 粘结相的弹性模量及纳米压痕硬度测量数据见表 4。由表 4 可知, Co 粘结相弹性模量对合金成分变化的敏感度较低, 5 种合金中 Co 粘结相弹性模量之间的极差仅为 2.6%; 但是在合金中加入占 Co 质量分数 4.8% 的 Cr_3C_2 , Co 粘结相纳米压痕硬度增加了 20.5%; 在添加量相同条件下, VC 的加入使 Co 粘结相纳米压痕硬度仅增加 6%; 微量稀土的加入(质量分数 0.05%)

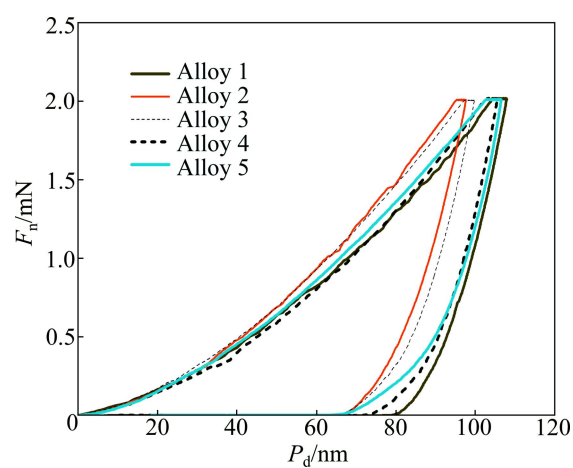


图 3 Co 粘结相纳米压痕加载—卸载曲线

Fig. 3 Nano indentation load—unload curves of Co binder

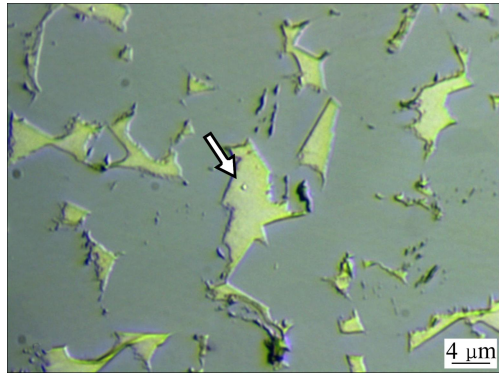


图 4 典型的 Co 粘结相纳米压痕照片

Fig. 4 Typical image of nano indentation on Co binder

表 4 Co 粘结相的弹性模量及纳米压痕硬度

Table 4 Elastic modules and nano-indentation Vickers hardness of Co binder

Alloy No.	E/GPa	HV _{2mN} /MPa
1	244.1	5 804
2	250.5	6 995
3	247.4	6 718
4	246.5	6 150
5	244.1	6 083

使 Co 粘结相纳米压痕硬度具有下降趋势,其中合金 3 较合金 2、合金 5 较合金 4 分别降低了 4%和 1%,降低幅度应该在分析误差范围之内。Co 粘结相弹性模量对合金成分不敏感度现象已有文献报道^[18]。弹性模量是原子、离子或分子之间键合强度的反映,只有影响键合强度的因素才能影响材料的弹性模量。因此,弹性模量是一个对组织结构不敏感的力学性能指标^[19]。

与 V 相比, Cr 在 Co 粘结相中的固溶度较大^[10,20]。因此, Cr 对 Co 的固溶强化效果大于 V 对 Co 的固溶强化效果。固溶强化效果之间的差异是导致两者对 Co 粘结相中纳米压痕硬度的影响存在显著差异的重要原因。超粗晶与特粗晶硬质合金中 Co 粘结相的平均自由程较大,粘结相的硬度与耐磨性会严重影响超粗晶与特粗晶合金的耐磨性与使用寿命,因此, Co 粘结相硬度的提高有利于合金使用寿命的改善。

3 结论

- 1) 在特粗晶与超粗晶合金体系, VC 依然表现出较强的抑制合金晶粒生长的特性,使合金中 WC 晶粒大小出现明显两极分化现象; Cr₃C₂ 对 WC 晶粒生长的抑制效果明显弱于 VC, Cr₃C₂ 的加入可使合金依然保持微观组织结构均匀、WC 晶粒粗大的特性。
- 2) Cr₃C₂ 的加入不会导致合金韧性的明显降低,而 VC 的加入会显著降低合金韧性。
- 3) Cr₃C₂ 的加入可显著提高合金中 Co 粘结相纳米压痕硬度,VC 的加入可改善 Co 粘结相纳米压痕硬度; Co 粘结相弹性模量对合金成分变化不敏感。
- 4) 微量混合稀土 RE 对 V 和 Cr 在合金中的作用行为影响不显著。因晶粒粗大,矫顽磁力与硬度对合金成分变化不敏感。

致谢

本文作者特别感谢株洲硬质合金集团有限公司徐涛女士与卿林先生在维氏硬度与 Palmqvist 断裂韧性测试方面提供的特别帮助。

REFERENCES

[1] ÅKERMAN J, ERICSON T. Cemented carbide body with improved high temperature and thermomechanical properties: USA, 6 692 690 [P]. 2004-02-17.

[2] 吴厚平, 张立, 王元杰, 黄伯云, 程鑫. 化学包裹粉工艺制备粗晶粒 WC-Co 硬质合金[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 701-705.

WU Hou-ping, ZHANG Li, WANG Yuan-jie, HUANG Bai-yun, CHENG Xin. WC-Co cemented carbide from porous spumous cobalt enwrapped WC powders by chemical route [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 701-705.

[3] 吴厚平, 张立, 余贤旺, 陈述, 熊湘君. 稀土硬质合金刀片切削过程中自润滑功能稀土氧化物的原位形成[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 670-676.

- WU Hou-ping, ZHANG Li, Yu Xian-wang, CHEN Shu, XIONG Xiang-jun. In-situ formation of RE oxysulfide with self lubricating function during cutting process of cemented carbide tool [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 670–676.
- [4] 吴厚平, 张立, 赵晓兆, 陈述, 黄伯云. 混合稀土掺杂硬质合金刀具工作表面稀土富集相的能谱分析[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(2): 117–122.
- WU Hou-ping, ZHANG Li, ZHAO Xiao-zhao, CHEN Shu, HUANG Bai-yun. EDX analysis of RE enriched phase on the working surface of mischmetal doped cemented carbide cutting insert [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(2): 117–122.
- [5] ZHANG Li, CHEN Shu, WANG Yuan-jie, YU Xian-wang, XIONG Xiang-jun. Tungsten carbide platelet-containing cemented carbide with yttrium containing dispersed phase [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(1): 104–108.
- [6] ISO 28079: 2009. Hardmetals—Palmqvist toughness test [S].
- [7] SCHUBERT W D, NEUMEISTER H, KINGER G, LUX B. Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1998, 16(2): 133–142.
- [8] ROEBUCK B. Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995, 13(5): 265–279.
- [9] ROEBUCK B, HAMANN C, BENNETT E. The Palmqvist test for tough hardmetals [C]// KNERINGER G, RÖDHAMMER P, WILDNER H. Proceedings of the 16th International Plansee Seminar. Reutte, Austria: Plansee Holding AG, 2005: 1170–1182.
- [10] HAYASHI K, FUKU Y, SUZUKI H. Effect of addition carbides on the grain size of WC-Co alloy [J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 1972, 19(2): 67–71.
- [11] 张立, 吴冲浒, 陈述, 熊湘君, 单成. 硬质合金晶粒生长抑制剂在合金中的微观行为[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(6): 667–673.
- ZHANG Li, WU Chong-hu, CHEN Shu, XIONG Xiang-jun, SHAN Cheng. Micro-behaviors of the grain growth inhibitors in cemented carbides [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2010, 15(6): 667–673.
- [12] KONYASHIN I Y, RIES B, LACHMANN F, MAZILKIN A A, STRAUMAL B B. Novel hardmetal with nano-strengthened binder [J]. Inorganic Materials: Applied Research, 2011, 2(1): 19–21.
- [13] SUN L, YANG T, JIA C C, XIONG J. VC, Cr₃C₂ doped ultrafine WC-Co cemented carbides prepared by spark plasma sintering [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(2): 147–152.
- [14] ZHANG Li, WU Chong-hu, CHEN Shu, WANG Zhen-bo, Xiong Xiang-jun. In situ formation of La containing dispersed phase on the sinter skin of La₂O₃ and Cr₃C₂ unitedly doped WC-Co cemented carbide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(6): 991–995.
- [15] BEISS P, RUTHARDT R, WARLIMONT H. Powder metallurgy data: Refractory, hard and intermetallic materials—Part 13 [M]. London: Springer-Verlag, 2002: 69–70.
- [16] SUNDIN S, HAGLUND S. A comparison between magnetic properties and grain size for WC/Co hard materials containing additives of Cr and V [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000, 18(6): 297–300.
- [17] LOVE A, LUYCKX S, SACKS N. Quantitative relationships between magnetic properties, microstructure and composition of WC-Co alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 489(2): 465–468.
- [18] KONYASHIN I, RIES B, LACHMANN F, COOPER R. Hardmetals with nanograin reinforced binder: Binder fine structure and hardness [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008, 26(6): 583–588.
- [19] 胡賡祥, 蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 152–153.
- HU Geng-xiang, CAI Xun. Material Science Foundation [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 152–153.
- [20] WEIDOW J, ANDREN H O. Grain and phase boundary segregation in WC-Co with small V, Cr or Mn additions [J]. Acta Materialia, 2010, 58(11): 3888–3894.

(编辑 何学锋)